

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C14C 9/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/04748
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Februar 1998 (05.02.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03762		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1997 (14.07.97)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 196 29 986.1 25. Juli 1996 (25.07.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETH, Manfred [DE/DE]; Gartenstrasse 10, D-67280 Ebertsheim (DE). BIRKHOFER, Hermann [DE/DE]; Pater-Kolbe-Weg 22, D-67071 Ludwigshafen (DE). KNEIP, Michael [DE/DE]; Untergasse 85, D-67069 Ludwigshafen (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-67065 Ludwigshafen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: WATER-PROOFING PROCESS FOR LEATHERS AND PELTS TANNED WITH TANNING POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HYDROPHOBIEREN VON MIT POLYMERGERBSTOFFEN GEGERBTEN LEDERN UND PELZFELLEN

(57) Abstract

A process is disclosed for water-proofing leathers and pelts exclusively tanned with tanning polymers and possibly pre-tanned with aldehydes or reactive carbonyl compounds, without vegetable, synthetic and mineral tanning substances. Polysiloxanes are used as water-proofing agents.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellern, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind, bei dem man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bohmen-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Hydrophobieren von mit Polymergerbstoffen gegerbten Ledern und Pelzfellern

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellern, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind.

Aufgrund der hohen Wassersüffigkeit üblicher chromfreier Leder ist eine Hydrophobierung solcher Leder meist nicht oder nur sehr unzureichend möglich. Durch eine sogenannte geschlossene Hydrophobierung mit geschmolzenen Paraffinen oder Wachsen im Warmluftfaß ist eine gewisse wasserabweisende Wirkung zu erzielen; neben den Nachteilen bei der Handhabung wie verschmierten Walkfässern führt dies jedoch zu einer ungenügenden Wasserdampfdurchlässigkeit.

In der WO-A 96/15276 (1) wird ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellern beschrieben, bei dem man eine Gerbung in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen durchführt und zur Gerbung nur Polymergerbstoffe und gegebenenfalls zur Vorgerbung Aldehyde oder reaktive Carbonylverbindungen verwendet. Einige der dort genannten Polymergerbstoffe bewirken neben dem gerbenden auch einen hydrophobierenden Effekt auf den so behandelten Ledern. Dies wird zwar in (1) nicht explizit erwähnt, ist aber beim Nacharbeiten der entsprechenden Beispiele aus dieser Schrift eindeutig feststellbar. Einen solchen hydrophobierenden Effekt findet man vor allem bei den Polymergerbstoffen E, F und G aus (1), insbesondere bei der Kombination aus Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisaten (Polymergerbstoffe A aus (1)) und den Produkten E. Als Beispiel 4 findet sich hierfür die Kombination aus einer Polymethacrylsäure und einem C₂₀/C₂₄- α -Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

Die in (1) beschriebenen Polymere mit hydrophobierender Wirkung haben zwar den Vorteil, daß sie in der Regel keiner Metallsalzfixierung, beispielsweise durch Aluminium- oder Zirkoniumsalze, bedürfen, um ihre hydrophobierende Wirkung zu entfalten. Jedoch ist der Grad der Hydrophobierung noch nicht optimal, beispielsweise sind die erzielten Werte für die Wasseraufnahme und den

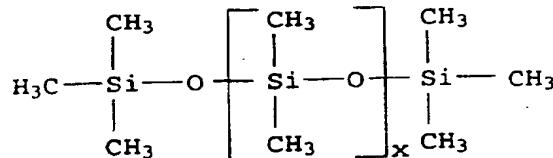
Wasserdurchtritt bei der Prüfung im Bally-Penetrometer noch verbessbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Hydro-
5 phobierverfahren für mit Polymergerbstoffen gegerbte Leder und Pelzfelle bereitzustellen, welches zu noch besseren Hydrophobieeffekten führt.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zum Hydro-
10 phobieren von Ledern und Pelzfellern gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.

Unter Polysiloxanen sind hier höhermolekulare (polymere) Sauer-
15 stoffverbindungen des Siliciums zu verstehen, die als Wiederholungseinheiten Si-O-Si-Gruppierungen aufweisen; die Si-Atome tragen zur Absättigung der verbleibenden Valenzen Wasserstoffe, Heteroatome wie N, Cl oder F oder insbesondere organische Reste, vor allem Methylgruppen ("Polyorganosiloxane"). Oft bezeichnet
20 man solche Polysiloxane auch als Silicone, Siliconöle oder Silicon-Polymer. Ein typisches Beispiel für solch ein Polysiloxan ist Poly(dimethylsiloxan) der allgemeinen Formel

25



30

Weiterhin sind aber auch Phenylmethyl-polysiloxane von Interesse.

Meist liegen herstellungsbedingte Mischungen verschiedener Strukturtypen von Polysiloxanen vor: kettenpolymere Siloxane (meist Hauptkomponenten der Mischungen), verzweigte Siloxane, cyclische Siloxane und vernetzte Siloxane. Übliche Molekulargewichte für Polysiloxane liegen bei 500 bis 150 000.

In einer bevorzugten Ausführungsform tragen die bezeichneten 40 Polysiloxane als funktionelle Gruppen Aminogruppe, Mercapto-gruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen und/oder Sulfobornstein-säuremonoester-Gruppierungen. Derartige funktionelle Gruppen verbessern oft die Emulgierbarkeit der Polysiloxane in wässrigen Flotten, wodurch sie sich besser an die Lederfasern binden lassen.

45

Vorzugsweise sind die genannten funktionellen Gruppen, insbesondere die Amino-, Mercapto-, Carboxyl- und Sulfogruppen, nicht direkt sondern über Spacergruppen, z.B. C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, an die Polymerhauptkette gebunden. Die Polysiloxane enthalten von diesen funktionelle Gruppen in der Regel im Durchschnitt 1 bis 10 pro Molekül. Treten Sulfo- oder Carboxylgruppen auf, liegen diese üblicherweise in teilweise oder vollständig neutralisierter Form, d.h. meist als Alkalimetall-, z.B. Natrium- oder Kalium-, oder Ammonium- bzw. Aminsalze, vor. Typische carboxylgruppenhaltige Polysiloxane werden als Lederhydrophobiermittel allgemein beispielsweise in der EP-B 324 345 (2) beschrieben.

Weiterhin können die Polysiloxane aber auch durch Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Chloratome und/oder Fluoratome an den Si-Atomen oder an den C-Atomen der organischen Reste substituiert sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydrophobiermittel kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane ein, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂-bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Aminogruppen, Carbonylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen tragen können, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe, Carbonylgruppe, Carbonsäureamidgruppe oder Carbonsäureestergruppe mit der Polymerhauptkette verbunden sind. Solche kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane sind in der WO-A 95/22627 (3) beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydrophobiermittel Organodisilicondi(monosulfosuccinate) ein, wie sie in der DE-A 42 14 150 (4) beschrieben sind.

Die als Lederhydrophobiermittel beschriebenen Polysiloxane setzt man üblicherweise als wässrige Emulsionen oder Dispersionen ein. Das vorliegende Hydrophobierverfahren arbeitet in aller Regel auf rein wässriger Basis ohne organische Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Lederhydrophobierverfahren lässt sich in vielen Fällen besonders gut durchführen, wenn die wässrige Emulsion der Polysiloxane zusätzlich Paraffine, welche fest und/oder flüssig sein können, beispielsweise solche mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 100°C, Paraffinöle oder Weißöle, Mineralöle, natürliche Fette oder natürliche Öle, beispielsweise Fischtran oder Knochen-

öl, oder synthetische oder natürliche Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse, Polyisobutylenwachse, Bienenwachs oder Karnauwachs, normalerweise in einer Menge von bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 50 Gew.-%, vor allem bis zu 30 Gew.-%, enthält.

5

In der Regel empfiehlt es sich auch, Emulgatoren mitzuverwenden. Als Emulgatoren eignen sich im Prinzip alle in wäßrigen Systemen oberflächenaktive Verbindungen nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Charakters, die die eingesetzten Polysiloxane sowie Paraffine, Paraffinöle, Fette, Öle und Wachse ausreichend emulgieren und die Hydrophobierung nicht beeinträchtigen, insbesondere jedoch N-(C₉- bis C₂₀-Acyl)aminosäuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Aminosäuregrundkörper wie N-Oleoylsarkosin, N-Stearoylsarkosin, N-Lauroylsarkosin oder N-Isononanoylsarkosin; letztere liegen zumeist in Form ihrer Alkalimetall-, Ammonium- oder Trialkanolaminsalze vor. Die Polysiloxan-Emulsion enthält üblicherweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, vor allem 7 bis 18 Gew.-% Emulgatoren, wobei auch Mischungen der genannten Emulgatoren eingesetzt werden können. Derartige Kombinationen aus Polysiloxanen und Emulgatoren sind als Lederhydrophobiermittel generell in der EP-B 213 480 (5) beschrieben.

Die beschriebenen Polysiloxan-Emulsionen enthalten üblicherweise 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, vor allem 7 bis 40 Gew.-% Polysiloxane. Die Emulsionen werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelze, eingesetzt. Es kann empfehlenswert sein, die beschriebenen Emulsionen (Konzentrate) im Verhältnis von 1:2 bis 1:5 mit Wasser 30 zu verdünnen und der Arbeitsflotte bei der Lederhydrophobierung zuzugeben.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann einstufig oder auch mehrstufig erfolgen. Als Farbstoffe, die gleichzeitig mit verwendet werden können, kommen beispielsweise die üblicherweise verwendeten sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung erfolgt in der Regel unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung in an sich üblicher Weise, d.h. bei Flottenlängen von 50 bis 2000 %, bevorzugt 100 bis 400 %, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, Temperaturen von 20 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C, wobei zu Beginn die pH-Werte in der Regel zwischen 4,5 und 45 8,0, bevorzugt 4,8 bis 5,5, liegen. Im allgemeinen ist die Hydro-

phobierung in einer Zeit von 20 bis 240, bevorzugt 30 bis 120 Minuten, beendet.

Am Ende der Hydrophobierung wird ein mitverwendeter Emulgator 5 üblicherweise mit Säure, bevorzugt Ameisensäure, fixiert, indem ein pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,8 bis 4,0, eingestellt wird.

Die Wirkung der Hydrophobierung kann durch eine Nachbehandlung 10 mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz, insbesondere mit einem basischen Chromsulfat, mit Aluminiumsulfat, Zirkoniumsulfat, Titansulfat, Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat, verstärkt werden. Von den genannten Salzen werden zweckmäßigerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders 15 oder Naßgewicht der Pelze, 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt. Von den angegebenen Salzen sind Zirkoniumsulfat und Aluminiumsulfat bevorzugt. Die genannten Metallsalze werden unter anderem auch zum Unwirksam machen mitverwendeter Emulgatoren nach dem Einziehen in das Leder eingesetzt. Viele der 20 als Hydrophobiermittel beschriebenen Polysiloxane bedürfen zur Erzielung eines guten Hydrophobiereffektes keiner Metallsalzfixierung.

Die Gerbung der Leder und Pelzfelle vor der erfindungsgemäßen 25 Hydrophobierung mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls Aldehyden und reaktiven Carbonylverbindungen erfolgt zweckmäßigerweise gemäß (1). In der Praxis wird dieses Gerbeverfahren meist so ausgeführt, daß man eine Vorgerbung unter Verwendung von Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen, Polymergerbstoffen 30 oder einer Mischung hieraus und eine Ausgerbung unter Verwendung von einem oder mehreren Polymergerbstoffen oder einer Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln durchführt.

Die Vorgerbung dient im wesentlichen der Stabilisierung der 35 Blößen, die dadurch erst falzbar werden. Die sich anschließende Ausgerbung stellt den eigentlichen Gerbungsschritt dar.

Bei der Ausgerbung ist es oft zweckmäßig, gleichzeitig eine Fettung des Leders vorzunehmen und dazu entsprechende Fettungsmittel mitzuverwenden. Polymergerbstoffe weisen häufig gleichzeitig in mehr oder weniger starkem Umfang fettende Eigenschaften auf, die in einigen Fällen durch Modifikation in der Gerbmittel-formulierung, etwa durch Emulgatorzugabe, zur dominierenden Eigenschaft gemacht werden können. Im Prinzip können jedoch auch 45 alle üblichen nicht-gerbenden Fettungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Ausgerbung mit eingesetzt werden.

Als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt eignen sich vor allem

(a) aliphatische Dialdehyde mit 2 bis 8 C-Atomen.

5

(b) aromatische Dialdehyde mit 8 bis 14 C-Atomen,

(c) araliphatische Dialdehyde mit 9 bis 16 C-Atomen,

10 (d) aliphatische einbasische Aldehydcarbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen,

(e) aliphatische ein- oder zweibasische Ketocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen oder

15

(f) Formaldehyd

oder Mischungen der Aldehyde (a) bis (f), wobei die genannten Aldehyde auch in Form ihrer Acetale mit aliphatischen ein- oder 20 zweiseitigen C₁- bis C₁₀-Alkoholen, welche zusätzlich mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung hieraus pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein können, vorliegen können.

25 Als aliphatische Dialdehyde (a) sind insbesondere gesättigte Strukturen, d.h. Strukturen ohne weitere reaktive Zentren wie Doppelbindungen oder Dreifachbindungen, geeignet. Die aliphatische Kette kann jedoch durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein. Insbesondere kommen 30 α, ω -Dialdehyde wie Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, 3-Oxaglutardialdehyd, Adipindialdehyd, Pimelindialdehyd und der von Korksäure abgeleitete Dialdehyd in Betracht.

35 Als aromatische Dialdehyde (b) sind beispielsweise Terephthaldialdehyd, Naphthalindialdehyd oder 2,5-Dimethylterephthaldialdehyd zu nennen.

Als araliphatische Dialdehyde (c) kommen z.B. p-Phenylen-diacet-40 aldehyd, p-Phenylen-di-3-propionaldehyd und p-Phenylen-di-4-butyaldehyd in Betracht. Hier sind auch Verbindungen mit einer aromatischen und einer aliphatischen Aldehydfunktion zu nennen, z.B. p-Formylphenylacetaldehyd.

45 Bei den Aldehydcarbonsäuren (d) eignen sich insbesondere ω -Aldehydcarbonsäuren wie Malonsäuremonoaldehyd, Bernsteinsäuremonoaldehyd, Glutarsäuremonoaldehyd, Adipinsäuremonoaldehyd,

Pimelinsäuremonoaldehyd oder Korksäuremonoaldehyd. Von ganz besonderem Interesse ist hier Glyoxylsäure.

Beispiele für Ketocarbonsäuren (e) sind Brenztraubensäure, 5 Lävulinsäure, Mesoxalsäure, α -Oxoglutarsäure und Oxalessigsäure. Hierbei werden α -Ketocarbonsäuren bevorzugt.

Liegen die Dialdehyde (a) bis (c) als Acetale vor, sind meist beide Aldehydfunktionen acetalisiert. Verbindungen mit nur einer 10 acetalisierten Aldehydfunktion sind aber gleichwohl im erfundungsgemäßen Verfahren einsetzbar.

Als Alkohole können zur Acetalisierung vor allem C₁- bis C₃-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol 15 sowie Alkandiole, die mit der Aldehydfunktion ein cyclisches Acetal ausbilden, z.B. 1,2-Ethylenglykol oder 1,3-Propylenglykol, verwendet werden. Weiterhin können die zur Acetalisierung verwendeten Alkohole mit 1 bis 50 mol, insbesondere 2 bis 30 mol, vor allem 3 bis 15 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer 20 Mischung hieraus pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein, Beispiele hierfür sind entsprechend ethoxyliertes oder propoxyliertes Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol oder Propylenglykole.

25 Formaldehyd (f) eignet sich hinsichtlich der Stabilisierungswirkung auf die Blößen genausogut wie die Verbindungen (a) bis (e), wird jedoch aus ökologischen Gründen oft gemieden.

Von den genannten Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen 30 werden aliphatische Dialdehyde (a) mit 2 bis 5 C-Atomen besonders bevorzugt, insbesondere Glyoxal, Glutardialdehyd und 3-Oxaglutardialdehyd.

Als Polymergerbstoffe sowohl für den Vorgerbungsschritt als auch 35 für den Ausgerbungsschritt des erfundungsgemäßen Verfahrens kommen entsprechend wirksame Homo-, Co-, Ter- oder Ppropfpolymeren in Betracht. In aller Regel handelt es sich um carboxylgruppenhaltige Polymere. Vor allem eignen sich folgende Stoffgruppen:

40 A) Acrylsäure- und Methacrylsäure-Homopolymerisate einer Molmasse von 1000 bis 200000, insbesondere 2000 bis 100000 (entsprechend K-Werten von 12 bis 150, insbesondere 15 bis 120); diese Polycarboxylate können in der freien Säureform oder als Salze, beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, 45 eingesetzt werden;

B) Copolymerisate von Acryl- und Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenyl-estern im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 einer Molmasse von 1000 bis 100000, z.B. Acryl- oder Methacrylsäure-Copolymerisate mit C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; solche Copolymerisate sind beispielsweise in der EP-B 498 634 beschrieben;

10 C) Co- und Terpolymerisate von C₂- bis C₄-Olefinen (C1) mit Acryl- oder Methacrylsäure (C2) oder mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern, vorzugsweise C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, (C3) oder mit einer Mischung aus (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 95:5 bis 5:95, insbesondere 95:5 bis 70:30, bei Copolymerisaten bzw. von (C1):[(C2)+C3)] = 95:5 bis 5:95, insbesondere 95:5 bis 70:30 bei Terpolymerisaten, wobei hier (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 99,5:0,5 bis 0,5:99,5 stehen können, einer Molmasse von 2000 bis 100000, z.B. Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Propylen-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Isobuten-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Butadien-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen-C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylat-Copolymerisate oder Acryl- oder Methacrylsäure-Propylen-C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylate;

15 D) Terpolymerisate aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C₁-bis C₄-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid mit K-Werten von 15 bis 80, einem Carboxylgruppengehalt von 6 bis 40 Gew.-% und einem Zahlenverhältnis von tertiären Amino- zu Carboxylgruppen von 1:20 bis 17:20; solche Polymere sind beispielsweise in der EP-B 084 134 beschrieben;

20 35 E) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden, z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA), nach Art einer Substanzpolymerisation bei Temperaturen von 80 bis 300°C zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wässrigem Medium mit Basen erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 167 beschrieben;

F) Copolymerivate, die durch radikalische Copolymerisation von C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-% C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbon-
5 säureanhydriden, z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA), zu Copolymeraten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerivate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wäßrigem Medium mit Basen
10 erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 168 beschrieben;

G) Copolymerivate, die
15 - 50 bis 90 Gew.-% C₆- bis C₄₀-Alkylacrylate, C₆- bis C₄₀-Alkylmethacrylate, Vinylester von C₈- bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus und
- 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte Dicarbon-
20 säureanhydride, Halbester oder Halbamide von mono- ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Monocarbonsäuren oder deren Mischungen
25 einpolymerisiert enthalten und die Molmassen von 500 bis 30000 haben, in zumindest partiell neutralisierter Form; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 31 039 beschrieben;

H) Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymeraten, die durch radikalische Copolymerisation von
30 - 40 bis 60 mol-% C₆- bis C₄₀-Monoolefinen oder C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Komponente, C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit
35 - 60 bis 40 mol-% monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden
40 oder durch radikalische Copolymerisation von

10

50 bis 90 Gew.-% C₆- bis C₄₀-Alkylacrylaten oder -methacrylaten oder Vinylestern von C₆- bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus mit

5 - 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäureanhydriden, Halbestern oder Halbamiden von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amiden von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus

10

zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 30000 erhältlich sind, wobei die in wäßrigem Medium vorliegenden Carboxylgruppen zumindest partiell neutralisiert sind und ein Teil der Carboxylgruppen amidiert vorliegen kann, mit einem Gehalt von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, an Emulgatoren; solche Polymeren-Lösungen bzw. -Dispersionen sind beispielsweise in der DE-A 44 02 029 beschrieben;

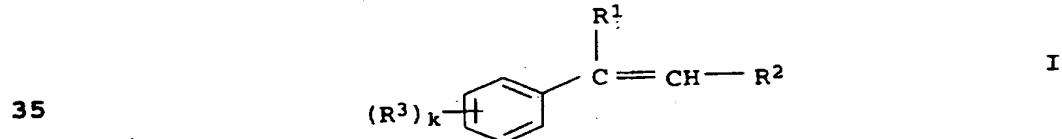
20

I) Umsetzungsprodukte von

- Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

25 - - 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

30 - - 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



in der R¹, R² und R³ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

40 - - 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren,

- - 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

45

-- 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

5 wobei der genannten Monomerenmischung noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer zugesetzt werden können, mit

10 Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₆- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 9 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen;

20 solche Umsetzungsprodukte sind beispielsweise in der WO-A 93/17130 beschrieben;

K) Pflanzliche und tierische Öle, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation

25 - eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

-- 20 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigter Carbonsäure und/oder monoethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren und/oder monoethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder von deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen,

30 35 - 0 bis 80 Gew.-% anderer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und

-- 0 bis 5 Gew.-% mindestens doppelt ethylenisch nicht konjugiert ungesättigter Monomerer

40 in Gegenwart von

- pflanzlichen und/oder tierischen Ölen

45 im Gewichtsverhältnis von (80 bis 1): (20 bis 99);

solche Ppropfpolymerate sind beispielsweise in der
DE-A 42 24 456 beschrieben;

5 L) wasserlösliche Ppropfpolymerate von Monosacchariden, Oligo-
sacchariden, Polysacchariden und deren Derivaten, erhältlich
durch radikalisch initiierte Polymerisation

10 - eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
-- 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder
einer Mischung hieraus, deren Alkalimetall-, Erdalkali-
metall- oder Ammoniumsalzen,

15 -- 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten
Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copoly-
merisierbar sind und

20 -- 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte,
nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden
Monomeren

in Gegenwart von

25 - Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden,
oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebauten
Polysacchariden, oxidierten hydrolytisch oder oxidierten
enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modi-
fizierten Mono-, Oligo- oder Polysacchariden oder
Mischungen der genannten Verbindungen

30 im Gewichtsverhältnis von (95 bis 20) : (5 bis 80);

solche Ppropfpolymerate sind beispielsweise in der
DE-A 42 02 452 beschrieben;

35 M) wasserlösliche oder wasserdispersierbare Ppropfpolymerate
von Proteinen, erhältlich durch radikalisch initiierte Poly-
merisation

40 - eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
-- 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder
einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erd-
alkimetall- oder Ammoniumsalzen,

45

- 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und
- 5 -- 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren
- in Gegenwart von
- 10 - Proteinen wie Knochenleim
- im Gewichtsverhältnis von (95 bis 10) : (5 bis 90);
- 15 solche Ppropfpolymerivate sind beispielsweise in der DE-A 44 16 877 beschrieben;
- N) Copolymerivate, erhalten durch Copolymerisation einer ersten Komponente, ausgewählt aus der Reihe der ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydride, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureester und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureamide oder Gemischen hiervon, sowie einer zweiten Komponente der allgemeinen Formel II
- 25

$$\begin{array}{c} & \diagup & \\ & \text{H}_2\text{C} = \text{C} & \\ & \diagdown & \\ & \text{[X]} — \text{Y} & \end{array}$$
II

- wobei $\text{X} = (\text{CH}_2)_r$, $r \geq 2$ ist und Y eine Carboxylgruppe oder einen OCOR^7 -Rest, einen COOR^8 -Rest oder einen $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ -Rest repräsentiert und Z Wasserstoff oder ein niedrigerer Alkylrest ist,
- 30 wobei R^7 ein $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylrest ist,
- wobei R^8 ein $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkylrest oder ein Alkoxylierungsprodukt hiervon ist,
- 35 wobei R^9 und R^{10} Wasserstoff oder einen Alkylrest ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) repräsentieren und gegebenenfalls verschieden sind;
- 40 derartige Copolymerivate weisen vorzugsweise eine Molmasse von 800 bis 30000 auf;
- 45 typische Beispiele für die erste Komponente sind Maleinsäureanhydrid und Dibutylmaleinat, typische Beispiele für die zweite Komponente sind ein Undecensäurederivat oder ein Undecenolderivat sowie Alkylvinylether mit 8 bis 20 C-Atomen,

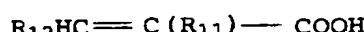
14

Carbonsäurevinylester mit 8 bis 20 C-Atomen und 1-Alkene mit 8 bis 30 C-Atomen einzeln oder im Gemisch;

5 die genannten Copolymerivate sind beispielsweise in der EP-A 567 842 beschrieben;

10 O) Hydroxylgruppenhaltige Polymerivate, aufgebaut aus

- 95 bis 0 Gew.-% an Monomeren der Formel III



III

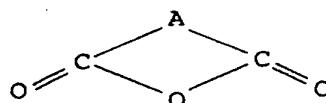
worin

R_{11} für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe $-CH_2COOH$

R_{12} für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe $-COOH$

stehen, mit der Maßgabe, daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden, oder an Monomeren der Formel III-A

20



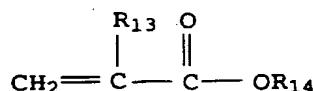
III-A

25

worin A für einen Rest $HC=CH$ oder einen Rest $H_2C=C-CH_2$ steht und

- 0 bis 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren der Formel IV

30



IV

worin

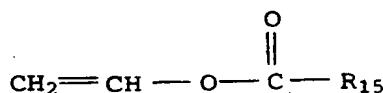
R_{13} für Wasserstoff oder Methyl und

35

R_{14} für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und

- 0 bis 100 Gew.-% an Monomeren der Formel V

40



V

45

worin

15

R_{15} für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht und

0 bis 80 Gew.-% an Monomeren der Formel VI

5



10

worin

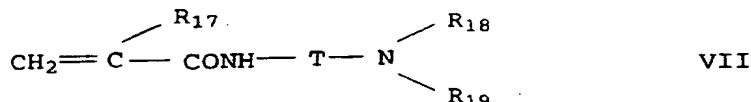
R_{13} für Wasserstoff oder Methyl und R_{16} für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht;

15

solche hydroxylgruppenhaltige Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 42 076 beschrieben;

P) Copolymerisate aus 90 bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 10 bis 80 Gew.-% einer Verbindung der Formel VII

20



25

worin in der Formel R_{17} Wasserstoff oder den Methylrest, R_{18} und R_{19} , die gleich oder verschieden sind, den Methyl- oder Ethylrest bedeuten, T für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht und der Aminstickstoff gegebenenfalls neutralisiert oder quaterniert ist, mit einem Molekulargewicht der Copolymerisate, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0, von kleiner als 100000;

35

solche Polymerisate sind beispielsweise in der EP-B 278 267 beschrieben;

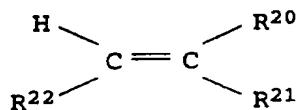
Q) Polymerisate, hergestellt durch Polymerisation von

1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-%, wasserlöslichen, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenenthaltenen Monomeren und/oder ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden,

45

1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten, ein- oder mehrfach alkoxylierten Monomeren der allgemeinen Formel VIII

16



VIII

5

mit $\text{R}^{20} = \text{H}$ oder Methyl
 $\text{R}^{21} = \text{COOR}^{23}, \text{CH}_2\text{OR}^{23}, \text{CH}_2\text{N}(\text{R}^{23})_2$
 $\text{R}^{22} = \text{H}, \text{COOH}, \text{CONHR}^{24}$
und $\text{R}^{23} = [-\text{CHR}^{25}-\text{CHR}^{26}-\text{O}-]_s-\text{CHR}^{25}-\text{CHR}^{26}-\text{U}-\text{R}^{27}$

10 $\text{R}^{24} = \text{H}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$
 $\text{R}^{25}, \text{R}^{26} = \text{H}$ oder Methyl
 $s = 1$ bis 50
 $\text{U} = \text{O}, \text{NR}^{28}, \text{S}$

15 $\text{R}^{27} = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{24}\text{-Alkyl}, \text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Aryl}, \text{C}_7\text{-C}_{24}\text{-Alkylaryl},$
 $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{-gesättigter Mono- oder Dicarbonsäurerest}$
 $\text{R}^{28} = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl},$ sowie

20 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% weiteren
mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbaren
wasserlöslichen Monomeren;

solche Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 27 974
beschrieben;

25 R) Wasserdispergierbare und/oder wasseremulgierbare Urethan-
Oligomere mit Fettcharakter (UR-Fettoligomere), enthaltend
bei wenigstens überwiegend nichtvernetzter Grundstruktur des
Oligomer-Moleküls Kohlenwasserstoff-Fettreste zusammen mit
zur Salzbildung befähigten Säuregruppen, wie Sie in der
30 DE-A 42 23 110 beschrieben sind.

Als übliche nicht gerbende Fettungsmittel können vor allem solche
aus den folgenden Stoffgruppen eingesetzt werden:

35 - natürliche Fettungsmittel tierischen Ursprungs, z.B. Fischöl,
Waltran, Rinderklauenöl oder Talg;

- natürliche Fettungsmittel pflanzlichen Ursprungs, z.B.
Baumwollsamenöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl oder
40 Olivenöl;

- Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffinöl, niedermolekulares
Mineralöl sowie niedermolekulares Polyethylen oder Poly-
propylen als wässrige Dispersionen;

45

- - - - - funktionalisierte Paraffin-Derivate wie chlorierte oder sulfochlorierte Paraffine;
- - - - - Polyalkylenoxide wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder 5 Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymerisate als wässrige Dispersionen.

Die genannten nicht-gerbenden Fettungsmittel sind meist in wässrigen Systemen voremulgiert und enthalten hierbei in der Regel 10 Emulgatoren. Weiterhin können solche Emulsionen oder Dispersionen manchmal organische Lösungsmittel enthalten, um ein tieferes Eindringen und ein gleichmäßiges Verteilen in der gesamten Leder-oberfläche zu begünstigen.

15 Die genannten Polymergerbstoffe werden üblicherweise in Form von wässrigen Lösungen oder wässrigen Dispersionen in Mengen von 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, beim Ausgerbungsschritt und in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% Feststoff, bezogen auf 20 das Blößengewicht, beim Vorgerbungsschritte eingesetzt.

Bei Mitverwendung von nicht-gerbenden Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt können diese in Mengen bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, 25 eingesetzt werden. Das Gew.-Verhältnis von Polymergerbstoffen zu nicht-gerbenden Fettungsmitteln beträgt dabei insbesondere 99:1 bis 20:80, vor allem 95:5 bis 35:65.

Die genannten Aldehyde bzw. reaktiven Carboxylverbindungen beim 30 Vorgerbungsschritt werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Blößengewicht, eingesetzt. Verwendet man hierbei eine Mischung aus Polymergerbstoffen und Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen, reduziert sich üblicherweise die Menge der Aldehyde bzw. 35 reaktiven Carbonylverbindungen je nach Anteil an Polymergerbstoffen in der Mischung. Das Gew.-Verhältnis von Polymergerbstoffen zu Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen beträgt hierbei insbesondere 99:1 bis 1:99, vor allem 90:10 bis 10:90.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des beschriebenen Gerbverfahrens setzt man als Polymergerbstoffe bzw. Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt die folgenden ein:

(i) ein Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure-anhydriden (gemäß Gruppe E);

5 (ii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Homopolymerisat (gemäß Gruppe A) oder einem Ppropfpolymer eines pflanzlichen und/oder tierischen

10 Öles auf ein Polymer auf der Basis von monoethylenisch ungesättigten Carbon-, Sulfo- oder Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder deren Salzen (gemäß Gruppe K) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 10:90, insbesondere 90:10 bis 30:70;

15 (iii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem nicht-gerbenden Fettungsmittel auf Kohlenwasserstoff- oder Polyalkylenoxid-Basis im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 20:80, insbesondere

20 95:5 bis 35:65;

(iv) eine Mischung aus einem Copolymerisat von Acryl- oder Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß Gruppe B) und einem Co- oder Terpolymerisat von C₂- bis C₄-Olefinen mit Acryl- oder Methacrylsäure und/oder Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß

25 Gruppe C) oder einem Terpolymerisat aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C₁- bis C₄-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid

30 (gemäß Gruppe D) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 1:99, insbesondere 90:10 bis 10:90.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des

35 erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt die oben genannten bevorzugten Aldehyde allein oder in Mischung mit Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisaten (gemäß Gruppe A) ein. Weiterhin setzt man in einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform

40 im Vorgerbungsschritt Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisate (gemäß Gruppe A) allein ohne Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen ein.

Die nach dem beschriebenen Verfahren gegerbten Leder und Pelz-

45 felle können prinzipiell wie üblich gefärbt, nachbehandelt und fertiggestellt werden. Auch die Vorbehandlung der Blößen vor der

Gerbung, d.h. insbesondere Weiche, Äscher, Entkälzung und Pickel, erfolgt wie gerbereiüblich.

Die hydrophobierende Wirkung der beschriebenen Polysiloxane bei 5 mit Polymergerbstoffen gegerbten Ledern ist gegenüber Hydrophobiermitteln auf Polymerbasis, wie sie aus (1) bekannt sind, deutlich verbessert.

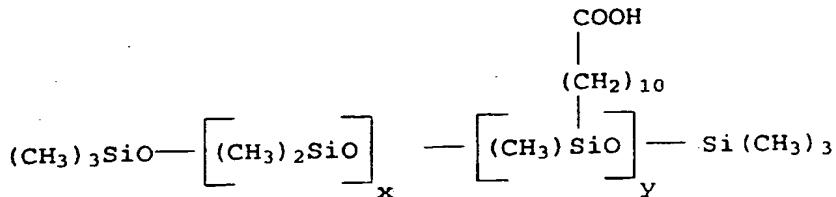
Beispiele 1

10

Herstellung einer erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen eines kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxans gemäß (3).

15 Durch langsame Zugabe unter Rühren der entsprechenden Mengen an Polysiloxan (Viskosität: ca. 600 mm²/s) der statistischen Formel

20



25

in der die Summe aus x und y ca. 140 bis 150 beträgt und y einen Wert von ca. 3 hat, zu einer handelsüblichen schwach wäßrig-alkalischen Paraffingatsch (36/38°C)-Weißöl-N-Oleoylsarkosin-Emulsion wurden eine 33 gew.-%ige Polysiloxan-Emulsion hergestellt. Direkt 30 beim Zusammenrühren entstand eine stabile homogene Emulsion.

Beispiel 2

Vorgerbung eines Leders mit Aldehyden gemäß Beispiel 1 von (1)

35

Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich im folgenden bei der Vorgerbung alle Prozentangaben auf das Blößengewicht und bei der Ausgerbung auf das Falzgewicht.

40

Süddeutsche Rindshaut wurde wie üblich geweicht, geäschert und entkälkt und mit 200 % Wasser von 25°C 10 min gewaschen. Nach Ablassen der Flotte wurde durch Zugabe von 40 % Wasser von 25°C und 6 % Kochsalz, nach 10 min von 2 % 17 gew.-%iger wäßriger Ameisensäure und nach weiteren 30 min von 8 % 10 gew.-%iger

45

Schwefelsäure gepickelt; der pH-Wert betrug hiernach 3,0.

Nach 90 min Einwirkung des Pickels wurde durch Zugabe von 3 % Glutardialdehyd die Vorgerbung durchgeführt. Nach 90 min wurden 20 % 5 gew.-%iger wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung in 5 Portionen langsam zugegeben und es wurde über Nacht stehen- 5 gelassen. Der pH-Wert betrug hiernach 4,0. Danach wurde abgewelkt und auf die gewünschte Endstärke gefalzt.

Vergleichsbeispiel A

10 Ausgerbung mit Polymergerbstoff und Polymer-Hydrophobiermittel gemäß Beispiel 4 von (1).

Die auf die Falzstärke von 0,8 mm geschnittene vorgegerbte Rindshaut aus Beispiel 2 wurde mit 200 % Wasser von 30°C gewaschen; nach 10 min wurde die Flotte abgelassen. Die Ausgerbung erfolgte nach Zugabe von weiteren 100 % Wasser von 30°C durch Einwirkung von dreimal jeweils 30 % einer 33 gew.-%igen wäßrigen Dispersion einer Mischung aus gleichen Gew.-Teilen des Mittels I und des Mittels II für jeweils 60 min für die erste und zweite 20 Zugabe und über Nacht für die dritte Zugabe. Der pH-Wert betrug danach 4,9.

Danach wurden dem Leder 100 % Wasser von 35°C und nach 20 min 10 % 8,5 gew.-%ige wäßrige Ameisensäure zugesetzt; der pH-Wert betrug 25 hiernach 4,0. Das Leder wurde anschließend wie üblich gewaschen, gefärbt und fertiggestellt.

Mittel I: Polymethacrylsäure (Molmasse 10 000)

30 Mittel II: C₂₀/C₂₄- α -Olefin-MSA-Copolymer

Beispiel 3

Ausgerbung mit Polymergerbstoff und Polysiloxan-Hydrophobiermittel 35 tel

Die auf eine Falzstärke von 0,8 mm geschnittene vorgegerbte Rindshaut aus Beispiel 2 wurde mit 200 % Wasser von 30°C gewaschen; nach 10 min wurde die Flotte abgelassen. Die Ausgerbung erfolgte nach Zugabe von weiteren 100 % Wasser von 30°C durch Einwirkung von dreimal jeweils 30 % einer 33 gew.-%igen wäßrigen Dispersion einer Mischung aus gleichen Gew.-Teilen des Mittels I und des Mittels II für jeweils 60 min für die erste und zweite Zugabe und über Nacht für die dritte Zugabe. Bei der dritten Zugabe wurden zusätzlich 20 % der 33 gew.-%igen Emulsion des

21

Polysiloxans aus Beispiel 1 zugefügt. Der pH-Wert betrug danach 4,9.

Danach wurden dem Leder 100 % Wasser von 35°C und nach 20 min 10 % 5 8,5 gew.-%ige wäßrige Ameisensäure zugesetzt; der pH-Wert betrug hernach 4,0. Das Leder wurde anschließend wie üblich gewaschen, gefärbt, unter Verwendung üblicher Zirkoniumsalze fixiert und fertiggestellt.

10 Anwendungstechnische Prüfungen

Die Prüfung der nicht zugerichteten Leder aus Vergleichsbeispiel A und Beispiel 3 in Bally-Penetrometer (gemäß IUP 10) ergab bei 10 % Stauchung für Beispiel A einen Wasseraufnahmewert (nach 15 24 h) von 38 Gew.-% und für Beispiel 3 einen solchen von 28 Gew.-%. Der Wasserdurchtritt erfolgte bei Beispiel A nach 1 h und bei Beispiel 3 nach 4 h.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellern, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.
- 10 2. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt, die als funktionelle Gruppen Aminogruppen, Mercaptogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen und/oder Sulfobernsteinsäuremonoester-Gruppierungen tragen.
- 15 3. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane einsetzt, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂-bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Aminogruppen, Carbonylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder 20 Carbonsäureamidgruppen tragen können, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe, Carbonylgruppe, Carbonsäureamidgruppe oder Carbonsäureestergruppe mit der Polymerhauptkette verbunden sind.
- 25 4. Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Organodisilicondi(monosulfosuccinate) einsetzt.
- 30 5. Verwendung von Polysiloxanen zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellern, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C14C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 04 890 A (BASF) 17 August 1995 cited in the application see claim 1 ---	1-3
A	DE 42 40 274 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) 9 June 1994 see claim 1 ---	1,2
A	EP 0 324 345 A (BASF) 19 July 1989 cited in the application see claims 1,2 ---	1,2
A	WO 93 11268 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 10 June 1993 see claim 1 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1997

Date of mailing of the international search report

25. 11. 97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4404890 A	17-08-95	AU 1665095 A CN 1141063 A WO 9522627 A EP 0745141 A	04-09-95 22-01-97 24-08-95 04-12-96
DE 4240274 A	09-06-94	AU 5456894 A CN 1089962 A DE 69312956 D EP 0672079 A MX 9307264 A WO 9412561 A US 5385999 A	22-06-94 27-07-94 11-09-97 20-09-95 29-07-94 09-06-94 31-01-95
EP 324345 A	19-07-89	DE 3800629 A CA 1285712 A JP 1215900 A US 4931062 A	20-07-89 09-07-91 29-08-89 05-06-90
WO 9311268 A	10-06-93	DE 4139090 A AT 136061 T AU 665589 B AU 2944992 A BR 9206843 A CA 2122245 A DE 59205877 D EP 0614494 A ES 2060575 T JP 8019440 B JP 7500866 T NZ 245277 A TR 26169 A US 5433753 A	03-06-93 15-04-96 11-01-96 28-06-93 21-11-95 10-06-93 02-05-96 14-09-94 01-12-94 28-02-96 26-01-95 26-07-94 15-02-95 18-07-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03762

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C14C9/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 04 890 A (BASF) 17. August 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1-3
A	DE 42 40 274 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) 9. Juni 1994 siehe Anspruch 1 ---	1,2
A	EP 0 324 345 A (BASF) 19. Juli 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 ---	1,2
A	WO 93 11268 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 10. Juni 1993 siehe Anspruch 1 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Z Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Oktober 1997

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

25. 11. 97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beyss, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03762

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4404890 A	17-08-95	AU 1665095 A CN 1141063 A WO 9522627 A EP 0745141 A	04-09-95 22-01-97 24-08-95 04-12-96
DE 4240274 A	09-06-94	AU 5456894 A CN 1089962 A DE 69312956 D EP 0672079 A MX 9307264 A WO 9412561 A US 5385999 A	22-06-94 27-07-94 11-09-97 20-09-95 29-07-94 09-06-94 31-01-95
EP 324345 A	19-07-89	DE 3800629 A CA 1285712 A JP 1215900 A US 4931062 A	20-07-89 09-07-91 29-08-89 05-06-90
WO 9311268 A	10-06-93	DE 4139090 A AT 136061 T AU 665589 B AU 2944992 A BR 9206843 A CA 2122245 A DE 59205877 D EP 0614494 A ES 2060575 T JP 8019440 B JP 7500866 T NZ 245277 A TR 26169 A US 5433753 A	03-06-93 15-04-96 11-01-96 28-06-93 21-11-95 10-06-93 02-05-96 14-09-94 01-12-94 28-02-96 26-01-95 26-07-94 15-02-95 18-07-95